

**NOZZLE FOR GAS TURBINE**

Patent Number: JP57185946  
Publication date: 1982-11-16  
Inventor(s): KOUZOHARA HIROMI; others: 01  
Applicant(s): HITACHI SEISAKUSHO KK  
Requested Patent: ☐ JP57185946  
Application Number: JP19810068136 19810508  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C22C19/00; C22C38/54; F01D9/02  
EC Classification:  
Equivalents: JP1630319C, JP2055492B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To provide a nozzle for gas turbines which prevents concentration of deposits and reduces cracks by dispersing non-metallic particles in a molten alloy deposited with metallic elements on a substrate consisting of Fe, Ni and Co.

**CONSTITUTION:**One or more of Fe, Ni and Co are used as essential components and metallic elements that form deposits at a high temp., for example, 0.05- 1wt% C, 20-40% Cr, 0.0005-0.1% B and 5-15% $\geq$ 1 kind of W and Mo are contained therein. The base thereof is converted mainly to austenite structure. Non-metallic particles such as oxide particles of about  $\leq$ 10 $\mu$ m diameters are dispersed about 0.01-5vol% in this molten alloy. The non-metallic particles act as nuclei for the deposits to be deposited at a high temp., have the effect of dispersing the deposits around the non-metallic particles and prevent the concentrated deposition at the grain boundaries. Therefore, the deposits are dispersed uniformly, and the cracks owing to thermal shock and thermal fatigue are prevented.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑫ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A)

昭57—185946

⑭ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 19/00  
38/54  
F. 01 D 9/02

識別記号

庁内整理番号  
7217—4K  
7325—4K  
7910—3G

⑮ 公開 昭和57年(1982)11月16日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ ガスタービン用ノズル

⑰ 特 願 昭56—68136

⑱ 出 願 昭56(1981)5月8日

⑲ 発 明 者 楮原広美

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 福井寛

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 ガスタービン用ノズル

特許請求の範囲

1. 鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに高温で析出物を形成する金属元素を含む溶製合金に、不可避免的に存在する量以上の前記析出物以外の非金属粒子が分散していることを特徴とするガスタービン用ノズル。
2. 前記非金属粒子は金属酸化物からなる特許請求の範囲第1項のガスタービン用ノズル。
3. 前記溶製合金は、鋳物である特許請求の範囲第1項又は第2項のガスタービン用ノズル。
4. 前記析出物は炭化物である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかであるガスタービン用ノズル。
5. 前記非金属粒子は0.01～5体積%である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかであるガスタービン用ノズル。
6. 前記非金属粒子は直径10μm以下である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかであるガ

スタービン用ノズル。

7. 前記溶製合金は鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに重量で、C 0.05～1%、Cr 20～40%、B 0.0005～0.1%、W及びMoの1種以上、5～15%を含有する鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織を有する特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかであるガスタービン用ノズル。
8. 前記溶製合金は、MC型炭化物形成元素を0.05～2重量%含有する特許請求の範囲第7項のガスタービン用ノズル。
9. 鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに高温で析出物を形成する金属元素を含み、かつ共晶組織の晶出物を有する溶製合金に、不可避免的に存在する量以上の前記晶出物及び析出物以外の非金属粒子が分散していることを特徴とするガスタービン用ノズル。
10. 前記非金属粒子は、直径10μm以下の金属酸化物であり、その含有量が0.01～5体積%である特許請求の範囲第9項のガスタービン用ノズル。

11. 前記溶製合金は、鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%, B 0.0005~0.1%, W及びMoの1種以上を5~15%を含有し、かつ共晶炭化物を含む鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織を有する特許請求の範囲第9項又は第10項のガスタービン用ノズル。

12. 前記溶製合金は、MC型炭化物形成元素を0.05~2重量%含む特許請求の範囲第11項のガスタービン用ノズル。

13. 鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに共晶組織の晶出物及び析出物を有する溶製合金に、前記晶出物及び析出物以外の非金属粒子が不可避的に存在する量以上に分散していることを特徴とするガスタービン用ノズル。

14. 前記非金属粒子は、直径10 $\mu$ m以下の金属炭化物であり、その含有量が0.01~5体積%である特許請求の範囲第13項のガスタービン用ノズル。

15. 前記溶製合金は、鉄、ニッケル及びコバルト

の1種以上を主成分とし、これに重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%, B 0.0005~0.1%, W及びMoの1種以上。5~15%を含有し、かつ共晶炭化物及び二次炭化物を含む鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織を有する特許請求の範囲第13項又は第14項のガスタービン用ノズル。

16. 前記溶製合金は、MC型炭化物形成元素を0.05~2重量%含む特許請求の範囲第15項のガスタービン用ノズル。

#### 発明の詳細な説明

本発明は新規なガスタービン用ノズルに関する。

従来、ガスタービン用ノズルは炭化物析出強化型のC $\circ$ 基合金によつて製造されている。

ガスタービン用ノズルは、ガスタービンの起動及び停止によつて急速な加熱及び冷却の繰返しを受けるので、そのノズルに使用される材料はサーマルショック及び熱疲労に優れていることが要求される。

前述のC $\circ$ 基合金は、その一例として、特公昭43-1267号公報に知られている。その合金組成

は、重量でC 0.1~0.60%, W 6.0~8.0%, Ni 9.3~11.5%, B 0.050%以下、Fe 6.0%以下、Cr 27.0~35.0%, 残部が本質的にC $\circ$ からなるものである。ガスタービン用ノズルはこの組成を有する合金を用いて精密鋳造され、次いで溶体化処理及び時効処理されている。このものの組織は、オーステナイト基地に、共晶炭化物とこの共晶炭化物及び粒界付近に析出した二次炭化物とが分散したものである。しかし、この合金は、二次炭化物が共晶炭化物及び粒界付近に集中的に存在し、また使用中の加熱を受けて二次炭化物がさらに過剰な析出となり、延性が急激に低下し、加熱脆化を受ける。

ガスタービン用ノズルは上述の如く急速な加熱と冷却の繰返しによるサーマルショック及び熱疲労を受けるので、割れが発生する可能性が高い。そして合金の延性の低下は割れ発生の可能性をさらに高める結果となる。

加熱脆化したガスタービン用ノズルは万一割れが発生した部分を溶接補修しようとしても溶接熱

影響部に溶接割れが発生し易く、溶接が困難である。

未使用のガスタービン用ノズルでも二次炭化物が粒界に集中して析出しているため鋳造欠陥を補修する場合にも溶接割れが発生し易く、溶接が困難である。

このような二次炭化物の集中的な析出は強度が低く、さらに加熱によつて凝集し粗大となり易いので、一層強度低下を招き、前述の割れ発生の可能性が高い。

本発明の目的は、割れ発生の可能性の低いガスタービン用ノズルを提供するにある。

本発明は、鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上を主成分とし、これに高温で析出物を形成する金属元素を含む溶製合金に、不可避的に存在する量以上の前記析出物以外の非金属粒子が分散していることを特徴とするガスタービン用ノズルにある。

非金属粒子は高温で析出する析出物の核として作用し、非金属粒子の周りに分散析出させる働き

があり、粒界への集中した析出を防止する。そのため、析出物の均一な分散析出が得られサーマルショック及び熱疲労による割れ発生が防止される。非金属粒子は、溶製に際してマトリックス中に固溶しないものであれば良く、金属の炭化物、窒化物、硼化物、酸化物が用いられる。特に金属酸化物が好ましい。その含有量は、析出物の集中的な存在を効果的に防止するのに0.01%以上とするのが好ましい。多量なほどその分散強化による高温強度が向上するが、延性が低下し、サーマルショック及び熱疲労性を損う恐れがあるので、5体積%以下とするのが好ましい。

非金属粒子の粒径は小さい方がより好ましく、10 $\mu$ m以下が好ましい。10 $\mu$ mを越えると、それ自身が欠陥になり、応力集中の場となつて割れ発生の起点となる可能性が考えられるので好ましくない。

非金属粒子は特に金属酸化物が好ましく、その酸化物は合金中の金属元素からなる酸化物が後述する微細な酸化物をマトリックス中に均一に分散

させるうえで好ましい。Si酸化物が好ましい。

溶製合金は、Fe、Ni及びCoの1種以上を主成分とし、これに高温で析出物を形成する金属元素が含まれていなければ、ガスタービン用ノズルとしてその高温における十分な強度及び延性が得られない。

溶製合金として、鋳物の状態が高クリーブ破断強度を有する点から好ましい。

析出物は金属間化合物及び炭化物の1種以上が好ましく、炭化物が特に好ましい。

以上の観点から溶製合金としてFe、Ni及びCoの1種以上を主成分とし、これに重量で、C0.05~1%、Cr20~40%、B0.0005~0.1%、W及びMoの1種以上5~15%を含む鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織であることが好ましい。さらに、溶製合金は析出物としてMC型炭化物形成元素(Ti、Nb、Ta、V、Hf、Zrの1種以上)を0.05~2重量%を含むことが好ましい。

本発明は、Fe、Ni及びCoの1種以上を主成分とし、これに高温で析出物を形成する金属元素

を含み、かつ共晶組織の晶出物を有する溶製合金に、不可避免的に存在する量以上の前記晶出物及び析出物以外の非金属粒子が分散していることを特徴とするガスタービン用ノズルにある。

共晶組織の晶出物は金属又は炭化物が好ましい。この観点から、溶製合金はFe、Ni及びCoの1種以上を主成分とし、これに重量でC0.2~1%、Cr20~40%、B0.0005~0.1%、W及びMoの1種以上を5~15%を含有し、かつ共晶炭化物を有する鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織を有することが好ましく、さらにこれに前述したMC型炭化物形成元素を0.05~2重量%を含むことが好ましい。

本発明は、Fe、Ni及びCoの1種以上を主成分とし、これに共晶組織の晶出物及び析出物を有する溶製合金に、前記晶出物及び析出物以外の非金属粒子が不可避免的に存在する量以上に分散していることを特徴とするガスタービン用ノズルにある。

溶製合金は、Fe、Ni及びCoの1種以上を主

成分とし、これに重量で、C0.2~1%、Cr20~40%、B0.0005~0.1%、W及びMoの1種以上5~15%を含有し、かつ共晶炭化物及び二次炭化物を有する鋳物からなり、その基地が主にオーステナイト組織を有することが好ましく、さらにこれに前述したMC型炭化物形成元素を0.05~2重量%含有し、MC型炭化物が形成していることが好ましい。

ガスタービン用ノズルは、精密鋳造によつて製造されるのが好ましく、その製造後、非酸化性雰囲気中での溶体化処理及び時効処理が施されるのがよい。

非金属粒子は、溶湯中への添加攪拌及び製造時の噴射添加法によつて分散させることができる。金属酸化物を分散させる場合には、溶湯中に酸素等の酸化性ガスを吹き込んで行う内部酸化法によつて行うことが微細な非金属粒子を均一に分散させることができるうえで好ましい。

C0.05~1重量%

Cは、共晶炭化物及び二次炭化物を形成し、ガ

スタービン用ノズルに高温における十分なクリープ破断強度を確保させるために0.05%以上含有させることが好ましく、逆に1%以上含有させることは必要以上の過剰な共晶炭化物及び二次炭化物を形成し、高温強度を低め、またサーマルショックに対する耐割れ性を低める可能性がある。共晶炭化物を形成させるには、0.2%以上含有させることが好ましい。より好ましくは、0.2~0.5%が好ましい。

#### Cr 20~40 重量%

Crは、炭化物を形成させてガスタービン用ノズルに高温における十分なクリープ破断強度と、その高温における十分な耐酸化性及び耐食性を付与させるために20%以上含有させることが好ましい。逆に、40%を越えると高温で長時間加熱されて $\sigma$ 相が形成され易く脆化し易くなるとともに高温強度を低める可能性があるので、40%以下が好ましい。特に、25~30%が好ましい。

#### B 0.0005~0.1 重量%

Bは、高温強度及び延性を向上させる元素で

は粗大な初晶炭化物として晶出する傾向があり、さらに強化に寄与する二次炭化物の析出量が低下し強度を低める傾向があるので、2%以下が好ましい。特に、各元素を1種又は2種以上でその総量を0.1~0.5%とすることが好ましい。

溶製にあたり、溶湯中に必要に応じSi, Mn, Al, Ca, Mg等の脱酸剤を加えることができる。脱酸に当り、Si及びMnは2%以下、Al, Ca及びMg等の強力な脱酸剤は0.05%以下が好ましい。

第1図は、本発明に係わるガスタービン用ノズルの一例を示す1セグメントの斜視図である。このセグメントは翼部1を5ヶ有し、サイドウォール2に一体鋳造された状態で一体化されたものである。翼部1はその冷却用のガス冷却送入口3がサイドウォール2を通して設けられ、さらに冷却孔4が設けられている。このセグメントが複数個リング状に連結されてガスタービン用ノズルが構成される。この例では5ヶの翼部が一体鋳造されたものであるが、3ヶ又は1ヶのものもある。

#### 実施例

0.0005%以上含有させることが好ましく、逆に多すぎると粗大な炭化物が形成され強度及び延性を低め、溶接性を低める傾向があるので、0.1%以下が好ましい。特に、0.005~0.01%が好ましい。

#### Mo及びWの1種以上5~15 重量%

Mo及びWは合金の基地を強化し、高温強度を高める元素で、5%以上含有させることが好ましい。逆に15%以上の添加は高温延性を低めサーマルショックによる耐割れ性を低める傾向があるので、15%以下とするのが好ましい。また、これらの複合添加の総量を5~15%とすることが好ましい。

#### MC型炭化物形成元素 0.05~2 重量%

MC型炭化物形成元素には、Ti, Nb, Zr, Hf, Ta, Vがあり、これらの元素はそれ自身が炭化物を形成して強化する作用よりも、二次炭化物( $Cr_2C_3$ ,  $Co_3C$ )の成長を抑制することによつて高温強度の向上に寄与するもので、0.05%以上含有させることが好ましい。逆に、2%以上含有させること

表は試験に供した試料の化学組成(重量%)を示すものである。№1及び№2は炭化物を含有しない従来合金であり、№3及び№4は炭化物を分散させた本発明の合金である。炭化物は体積%で

表

合金	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	W	B	Zr	炭化物
№1	0.25	1.0	1.0	28	10	残部	7	0.001	—	—
№2	0.45	1.0	1.0	26	残部	—	9	0.012	0.45	—
№3	0.25	1.0	1.0	28	10	残部	7	0.001	—	0.025
№4	0.45	1.0	1.0	26	残部	—	9	0.012	0.45	0.03

ある。

これらの合金は、いずれも大気溶解し、直径15mm×長さ70mmの棒に精密鋳造したものである。本発明合金は大気溶解した溶湯中に、種々の圧力と、15秒~2分間の吹込み時間との酸素吹込み条件を変えて実験を行つた結果から、最も好ましい条件として0.5Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、約1分間数回の酸素を吹き込んだものである。

得られた鋳物はいずれも1150℃で4時間加熱

後炉冷する溶体化処理し、次いで980℃で4時間加熱後空冷する時効処理を行つた。

第2図は、前述の熱処理したままで、研磨したままの400倍の各試料の断面の顕微鏡写真であり、(a)が酸化物のない底1及び(b)が酸化物を分散させた底3である。図に示す如く、本発明の合金は粒径約2.5 $\mu$ m以下のSiの酸化物がほぼ均一に分散していた。

第3図は、第2図のものをエッチングした顕微鏡写真を示すものである。図に示す如く、本発明のものはその二次炭化物が従来のものが粒界及び共晶炭化物近傍に集中的に析出しているのにくらべ粒内にも析出して全体的に析出していることがわかる。

第4図は、982℃でのクリーブ破断試験結果を示す線図である。図中( )内の数字はクリーブ破断試験後の絞り率(%)である。図に示す如く、本発明の底3は、従来ノズルに使用されているC<sub>0</sub>基合金底1にくらべ格段に強度が優れていることが認められる。従来ノズルの底1の1,000

時間破断強度が2.6Kg/mm<sup>2</sup>であるのに対し、本発明の底3のそれは3.7Kg/mm<sup>2</sup>と、従来のものより142倍高い。また、従来ノズルのクリーブ破断絞り率が4~5%であるのに対し、本発明のものは13~19%と、従来のものより約3.5倍高い。また、本発明のもののクリーブ破断線図の勾配が緩やかであり、明らかに加熱脆化しにくいことが認められる。

第5図は、982℃での加熱と水中冷却との繰返しによるサーマルショック試験を行い、試料表面に形成されたクラック長さとその数との関係を示す線図である。試料の大きさは直径10mm、長さ10mmで、その表面をVVに仕上げたものである。1サイクルを6分とし、その繰返しを300回行つた。図に示す如く、従来ノズルに用いられているC<sub>0</sub>基合金底1より本発明の底3、及び従来のNi基合金の底2より本発明の底4の方がいずれもクラック数が少なくまた最大のクラック長さが短く、サーマルショックに対する耐割れ性が優れていることが認められる。

溶接補修の観点から溶接性について982℃で1,000時間加熱後のTIG溶接により合金による多層肉盛溶接を行つた結果、底1の従来C<sub>0</sub>基合金にはその熱影響部に割れが認められたが、本発明の底3には割れが認められなかつた。

以上の如く、本発明によれば、二次炭化物等の高温で形成される析出物が基地中に分散させた析出物以外の非金属粒子(例えば金属酸化物)を核としてその周辺に分散して形成され、また晶出物(例えば共晶炭化物)も同様に非金属粒子の周辺に形成されるのでその周辺に分散して形成されることから、これらの析出物及び晶出物の集中的な存在が防止される。従つて、高温における延性が向上し、クリーブ破断強度及び耐熱衝撃性が顕著に改善され、長寿命のガスタービン用ノズルが得られる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係わるガスタービン用ノズルの一例を示す斜視図、第2図は合金の研磨したままの断面顕微鏡写真、第3図はエッチングしたも

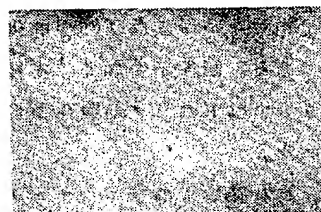
の合金の断面顕微鏡写真、第4図はクリーブ破断試験結果を示す線図、及び第5図はサーマルショック試験結果を示す線図である。

1…翼部、2…サイドウォール、3…ガス冷却送入口、4…冷却孔。

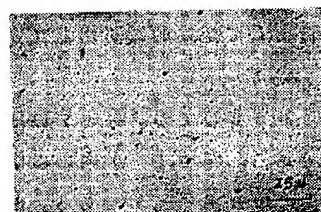
代理人 弁理士 高橋明夫

第2図

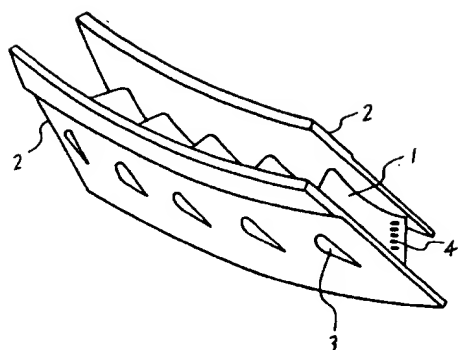
(a)



(b)



第1図



第3図

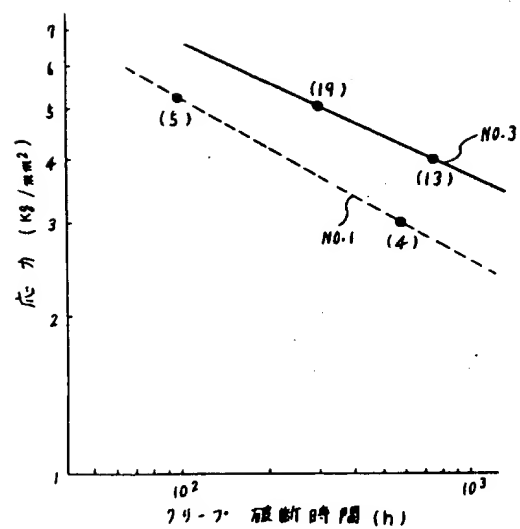
(a)



(b)



第4図



第 5 図

